

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-306679

(43)Date of publication of application : 31.10.2003

(51)Int.Cl.

C09K 21/12
C08K 5/3492
C08K 5/5313
C08L101/00
C09K 21/10
D06M 13/288
D06M 13/358

(21)Application number : 2002-110995

(71)Applicant : NICCA CHEMICAL CO LTD

(22)Date of filing : 12.04.2002

(72)Inventor : TAKEUCHI NARIHISA

JO KEIICHIRO

MAKINO TORU

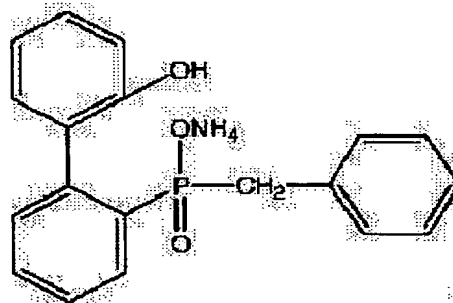
MIDORI KOJI

(54) FLAME RETARDANT, FLAME-RETARDING METHOD AND FLAME- RETARDED MATERIAL

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a flame retardant capable of imparting sufficient flame retardance to a polymer material such as a fiber or a thermoplastic polymer even when used in a slight amount for the polymer material.

SOLUTION: The flame retardant comprises e.g. a phosphorus compound represented by formula (4). A flame retardant fiber is obtained by immersing a polyester fiber woven fabric, etc., to a treating solution containing the flame retardant and heat-treating the woven fabric, etc., at a prescribed temperature.



... (4)

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

17.03.2005

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-306679

(P 2 0 0 3 - 3 0 6 6 7 9 A)

(43) 公開日 平成15年10月31日(2003.10.31)

(51) Int. Cl. ⁷	識別記号	F I	テマート* (参考)
C 0 9 K 21/12		C 0 9 K 21/12	4H028
C 0 8 K 5/3492		C 0 8 K 5/3492	4J002
5/5313		5/5313	4L033
C 0 8 L 101/00		C 0 8 L 101/00	
C 0 9 K 21/10		C 0 9 K 21/10	
審査請求 未請求 請求項の数13 O L (全 15 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号	特願2002-110995(P2002-110995)	(71) 出願人	000226161 日華化学株式会社 福井県福井市文京4丁目23番1号
(22) 出願日	平成14年4月12日(2002.4.12)	(72) 発明者	竹内 斉久 福井県福井市文京4丁目23番1号 日華化学株式会社内
		(72) 発明者	定 圭一郎 福井県福井市文京4丁目23番1号 日華化学株式会社内
		(74) 代理人	100088155 弁理士 長谷川 芳樹 (外1名)
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 難燃加工剤、難燃加工方法、及び難燃加工物

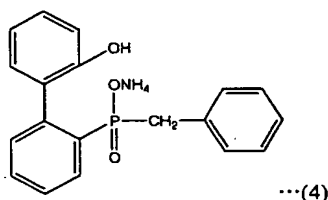
(57) 【要約】

繊維を得る。

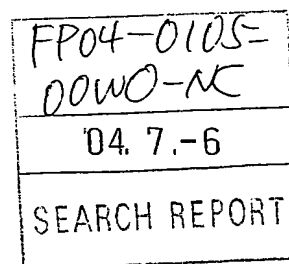
【課題】 繊維、熱可塑性ポリマー等の高分子材料に対して少ない使用量でも十分な難燃性を付与することができ、しかもハロゲン系化合物を含まない難燃加工剤を提供する。

【解決手段】 本発明による難燃加工剤は、例えば、下記式(4)；

【化1】



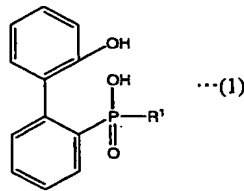
で表されるリン系化合物を含有して成るものである。かかる難燃加工剤を含む処理液にポリエステル繊維織物等を浸漬し、所定温度で熱処理することにより、難燃加工



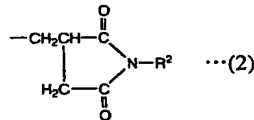
【特許請求の範囲】

【請求項 1】 下記式 (1) ;

【化 1】



【式中、R¹ はアルキル基、ヒドロキシアリル基、置換若しくは未置換のアラルキル基、又は下記式 (2) ;
【化 2】



【式中、R² は炭素数 1 ~ 10 のアルキル基を示す。】
で表される基を示す。】、で表されるリン系化合物及び
／又は該リン系化合物の塩を含有する難燃加工剤。

【請求項 2】 メラミンの縮合生成物、メラミンとリン酸との反応生成物、及び、メラミンの縮合生成物とリン酸との反応生成物のうち少なくともいずれか一種のメラミン系化合物を更に含む、ことを特徴とする請求項 1 記載の難燃加工剤。

【請求項 3】 前記リン系化合物の塩が、アルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩、アルミニウム塩、亜鉛塩、アンモニウム塩又は炭素数 2 ~ 9 のアルカノールアミン塩である、ことを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載の難燃加工剤。

【請求項 4】 繊維に請求項 1 記載の難燃加工剤を付与する難燃加工剤付与工程と、前記難燃加工剤が付与された前記繊維に熱を印加する熱処理工程と、を備える難燃加工方法。

【請求項 5】 前記熱処理工程においては、前記繊維を 100 ~ 220℃ の範囲内の温度で熱処理して前記難燃加工剤を該繊維に固着せしめる、ことを特徴とする請求項 4 記載の難燃加工方法。

【請求項 6】 前記難燃加工剤付与工程においては、前記難燃加工剤を含む第 1 の処理液に前記繊維を浸漬して該繊維に該難燃加工剤を付与し、前記熱処理工程においては、前記第 1 の処理液を 90 ~ 150℃ の範囲内の温度に加熱して前記難燃加工剤を前記繊維に固着せしめる、ことを特徴とする請求項 4 記載の難燃加工方法。

【請求項 7】 前記難燃加工剤付与工程においては、前

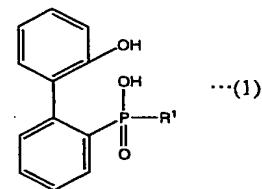
記難燃加工剤及びキャリアーを含む第 2 の処理液に前記繊維を浸漬して該繊維に該難燃加工剤を付与し、前記熱処理工程においては、前記第 2 の処理液を 80 ~ 130℃ の範囲内の温度に加熱して前記難燃加工剤を前記繊維に固着せしめる、ことを特徴とする請求項 4 記載の難燃加工方法。

【請求項 8】 熱可塑性ポリマーに、請求項 1 又は 2 に記載の難燃加工剤を付与する難燃加工剤付与工程を備える難燃加工方法。

10 【請求項 9】 前記難燃加工剤付与工程においては、前記熱可塑性ポリマーとして、HIPS (耐衝撃性ポリスチレン)、ポリフェニレンエーテル、ポリアミド、ポリエステル、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリカーボネート、ABS (アクリロニトリル-ブタジエンスチレン)、PC/ABS (ポリカーボネート/アクリロニトリル-ブタジエンスチレン) 混合品、又は PPE/HIPS (ポリフェニレンエーテル/耐衝撃性ポリスチレン) 混合品を用いる、ことを特徴とする請求項 8 記載の難燃加工方法。

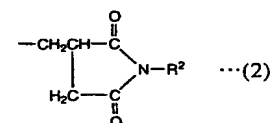
20 【請求項 10】 前記難燃加工剤付与工程においては、前記リン系化合物及び／又は該リン系化合物の塩を、前記熱可塑性ポリマーに対して 1 ~ 30 質量% の濃度範囲で使用し、前記メラミン系化合物を、前記熱可塑性ポリマーに対して 1 ~ 30 質量% の濃度範囲で使用する、ことを特徴とする請求項 8 記載の難燃加工方法。

【請求項 11】 下記式 (1) ;
【化 3】



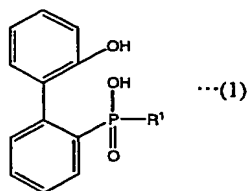
【式中、R¹ はアルキル基、ヒドロキシアリル基、置換若しくは未置換のアラルキル基、又は下記式 (2) ;

40 【化 4】

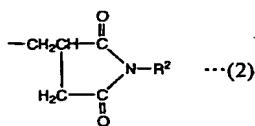


【式中、R² は炭素数 1 ~ 10 のアルキル基を示す。】
で表される基を示す。】、で表されるリン系化合物及び
／又は該リン系化合物の塩が繊維に固着されて成る難燃加工物。

【請求項12】 下記式(1)；
【化5】



【式中、R¹はアルキル基、ヒドロキシアルキル基、置換若しくは未置換のアラルキル基、又は下記式(2)；
【化6】



(式中、R²は炭素数1～10のアルキル基を示す。)で表される基を示す。)、で表されるリン系化合物及び／又は該リン系化合物の塩、若しくは、リン系化合物及び／又は該リン系化合物の塩、並びに、メラミンの縮合生成物、メラミンとリン酸との反応生成物、及び、メラミンの縮合生成物とリン酸との反応生成物のうち少なくともいずれか一種のメラミン系化合物が、熱可塑性ポリマーに固着又は含有されて成る難燃加工物。

【請求項13】 前記リン系化合物の塩が、アルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩、アルミニウム塩、亜鉛塩、アンモニウム塩又はアミン塩である、ことを特徴とする請求項11又は12に記載の難燃加工物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、難燃加工剤、難燃加工方法、及び、難燃加工が施された繊維や熱可塑性ポリマーといった高分子材料から成る難燃加工物に関する。

【0002】

【従来の技術】従来、可燃性又は易燃性の繊維やプラスチックの防災性を高めるべく、難燃性を付与するための種々の加工剤や加工方法が用いられている。

【0003】繊維に対しては、難燃性を付与し且つ洗濯耐久性(水洗等の湿式洗浄及びドライクリーニングに対する耐久性)を維持させるための難燃加工方法において用いられる難燃加工剤として、(a)ヘキサプロモシクロドデカン等のハロゲン化シクロアルカン化合物を難燃成分とするものが一般的に用いられている。また、特開昭60-259674号公報には、難燃成分として、

(b)ヘキサプロモシクロドデカン等のハロゲン化シク

ロアルカン化合物とホスホネート化合物とを混合して用いる難燃加工方法が開示されている。

【0004】一方、プラスチック、特に熱可塑性ポリマーに対しては、(c)ホスフィン酸の塩が有効な難燃剤であることが知られている(ドイツ特許出願公開第252258号公報、同第2447727号公報等参照)。より具体的には、例えば、ヨーロッパ特許出願公開第699708号公報に、ポリエステルに対して特に有効な難燃成分として、ホスフィン酸カルシウム及びホスフィン酸アルミニウムが開示されており、アルカリ金属塩を使用した場合に比してポリマー成形材料の材料特性の劣化を抑制できることが記載されている。

【0005】さらに、種々のポリマーに対して、(d)ホスフィン酸塩とある種の窒素含有化合物との相乗性コンビネーションについて、国際特許出願第PCT/EP97/01664号パンフレット並びにドイツ特許出願公開第19734437号公報及びドイツ特許出願公開第19737727号公報に記載があり、ホスフィン酸塩を単独で使用した場合よりも難燃性が高められることが開示されている。例えば、上記相乗剤の一つとして、メラミン及びメラミン化合物(例えば、メラミンシアヌレート及びメラミンホスフェート)が挙げられ、これらは単独でもある種の熱可塑性プラスチックにある程度の難燃性を付与できるものの、ホスフィン酸塩と組み合わせると一層顕著な効果が奏され得る。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】しかし、それらの従来の難燃加工剤及び難燃加工方法では、加工対象(被加工物)である繊維やプラスチック等の高分子材料に対し、必ずしも十分な難燃性を付与することができず、更なる性能の向上が望まれる。殊に、特定のプラスチックに対して上記(d)に示す相乗コンビネーションを用いた場合でも、国際的に一般的なUL94基準によるV-0への格付けが達成されないか、或いは、かかる十分な難燃性(防災性)を得るには難燃加工剤を多量に添加することを要するといった問題がある。

【0007】また、上記(d)に示す公報には、より高分子量のメラミン誘導体が難燃剤として開示されている。このようなメラミン誘導体としては、例えば、縮合生成物であるメラム、メレム及びメロン、並びにこれらの化合物とリン酸との反応生成物(例えばジメラミンピロホスフェート及びメラミンポリホスフェート)が例示される。しかし、本発明者らの知見によれば、熱可塑性プラスチック、特にガラス繊維で強化したものに対しては、これらの難燃剤を多量に使用する必要がある。

【0008】一方、近年、地球環境の保護、生活環境の保護等への関心が高まっており、ハロゲン元素を含有しない非ハロゲン系化合物の難燃加工剤が求められている。さらに、繊維に対しては、後加工によっても洗濯耐久性を維持できる難燃加工方法が切望されている。

【0009】そこで、本発明は、かかる事情に鑑みてなされたものであり、繊維、熱可塑性ポリマー等の高分子材料に対して少ない使用量でも十分な難燃性を付与することができ、しかもハロゲン系化合物を含まず且つ十分な洗濯耐久性を維持できる難燃加工剤、及びそれを用いた難燃加工方法、並びに、これらにより難燃加工が施された難燃加工物を提供することを目的とする。

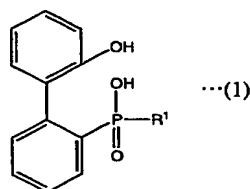
【0010】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記の課題を解決するため鋭意研究を重ねた結果、特定のリン系化合物を難燃成分として用いることにより、上記課題を解決することを見出し、本発明を完成するに至った。

【0011】すなわち、本発明による難燃加工剤は、下記式(1)で表されるリン系化合物及び／又はその塩を含有するものである。

【0012】

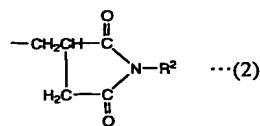
【化7】



【0013】式(1)中、R¹はアルキル基、ヒドロキシアルキル基、置換若しくは未置換のアラルキル基、又は下記式(2)で表される基を示す。

【0014】

【化8】



式(2)中、R²は炭素数1～10のアルキル基を示す。

【0015】難燃加工剤は、繊維、熱可塑性ポリマー等の高分子材料の加工対象を後加工によって難燃処理する場合には、その表面に付着し、又は、一部が分子構造内に取り込まれて固着される。このとき、上記式(1)で表されるリン系化合物、及びその塩の少なくともいずれか一方を含有する難燃加工剤は、加工対象の分子中の非結晶領域内に入り込む傾向にあり、この状態で熱が印加された場合に、分子配列が弛緩し非結晶領域内への定着と拡散が促進され得る。その結果、難燃加工剤の付与量が増大し、且つ、加工対象への固着が強固なものとなる。かかる作用は、特に加工対象が繊維の場合に顕著と

なる。

【0016】また、特にプラスチック材料、例えば、熱可塑性ポリマーの難燃処理として、熱可塑性ポリマーと難燃加工剤との混合、或いは難燃加工剤自体がポリマーとして供与できるときにはポリマーブレンド等による難燃処理を行う場合には、従来のホスフィン酸系の難燃剤に比べ、少量の使用で十分な難燃性が得られるため、熱可塑性ポリマー本来の物性を低下させることなく難燃加工を施し得るといった特徴を有している。

10 【0017】さらに、難燃成分である上記式(1)で表されるリン系化合物、及び／又はその塩は、熱的に非常に安定しており、熱可塑性ポリマー等のプラスチック材料の製造プロセス(熱成形等)に悪影響を与えるおそれがなく、また、通常の熱成形時の条件下で揮発等によって散逸するおそれもない。

20 【0018】また、メラミンの縮合生成物、メラミンとリン酸との反応生成物、及び、メラミンの縮合生成物とリン酸との反応生成物のうち少なくともいずれか一種のメラミン系化合物を更に含むと好ましい。このようなメラミン系化合物は、前述したように、それ自体がプラスチック材料に対してある程度の難燃性を付与し得るものであるが、式(1)で表されるリン系化合物と組み合わせると、特に加工対象が熱可塑性ポリマーである場合に、従来の相乗コンビネーションに比して難燃性が一層向上することが確認された。

30 【0019】ここで、本発明において「熱可塑性ポリマー」とは、“Die Kunststoffe und ihre Eigenschaften”第5版(1988)、第14頁にHans Domininghausが述べるように、側鎖を持たないか又は様々な長さ及び数で側鎖を有し、加熱した際に軟化し、殆どいかなる形状にも成形することができるポリマーを示す。

【0020】さらに、式(1)で表されるリン系化合物の塩が、アルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩、アルミニウム塩、亜鉛塩、アンモニウム塩又はアミン塩であるとより好ましい。これらの塩を用いると、他の塩に比して、難燃加工物の難燃性が有意に且つ格段に高められることが見出された。

40 【0021】また、本発明による難燃加工方法は、繊維に請求項1記載の難燃加工剤を付与する難燃加工剤付与工程と、難燃加工剤が付与された繊維に熱を印加する熱処理工程とを備えるものである。上述の如く、このような熱処理を施すことにより、繊維内部への難燃加工剤の浸透・定着が促進される。

50 【0022】具体的には、熱処理工程においては、繊維を100～220℃の範囲内の温度で熱処理して難燃加工剤を該繊維に固着せしめるようにすると好適である。この熱処理温度が100℃以上であると、式(1)で表されるリン系化合物分子又は粒子が十分に浸透できる程に、繊維分子における非結晶領域を弛緩又は膨張する傾向にあり、難燃加工剤の付与量が増大される。一方、こ

の熱処理温度が220℃以下であると、繊維強度の低下及び熱変性を防止し易い。

【0023】またさらに、難燃加工剤付与工程においては、難燃加工剤を含む第1の処理液に繊維を浸漬してその繊維に難燃加工剤を付与し、熱処理工程においては、第1の処理液を90～150℃の範囲内の温度に加熱して難燃加工剤を繊維に固着せしめるとより好適である。

【0024】こうすれば、繊維表面に付着したリン系化合物が、第1の処理液の加熱による湿式熱処理によって繊維内部に浸透して固着される。また、第1の処理液の温度つまり熱処理温度が90℃以上であると、上述したのと同様に、繊維分子の非結晶領域にリン系化合物が浸透し易くなる。一方、この熱処理温度が150℃以下であると、かかる湿式処理においても、繊維強度の低下及び熱変性が生じることを抑止できる。なお、この場合、あらかじめ加熱しておいた第1の処理液に繊維を浸漬してもよい。

【0025】或いは、難燃加工剤付与工程においては、難燃加工剤及びキャリアーを含む第2の処理液に繊維を浸漬してその繊維に難燃加工剤を付与し、熱処理工程においては、第2の処理液を80～130℃の範囲内の温度に加熱して難燃加工剤を繊維に固着せしめると更に好ましい。

【0026】こうすれば、キャリアーが繊維を膨潤させることにより、難燃加工剤が繊維の分子配列中に定着することが促進される。その結果、加熱温度をより穏やかな温度範囲（80～130℃）としても、十分な量の難燃加工剤が繊維内部に定着する。また、処理温度を低下できるので、繊維の強度低下や変性が一層防止され、且つ、エネルギー消費量が軽減される。なお、この場合、あらかじめ加熱しておいた第2の処理液に繊維を浸漬してもよい。

【0027】また、本発明による難燃加工方法は、熱可塑性ポリマーに、本発明の難燃加工剤を付与する難燃加工剤付与工程を備えるものである。上述の如く、式

(1) で表されるリン系化合物又はその塩に加え、上記のメラミン系化合物を含む本発明の難燃加工剤は、熱可塑性ポリマーへの難燃性を付与するのに極めて好適である。

【0028】この場合、本発明による難燃性の付与が特に好ましい熱可塑性ポリマーとしては、HIPS（耐衝撃性ポリスチレン）、ポリフェニレンエーテル、ポリアミド、ポリエステル、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリカーボネート、ABS（アクリロニトリル-ブタジエン-スチレン）、PC/ABS（ポリカーボネート/アクリロニトリル-ブタジエン-スチレン）混合品、又はPPE/HIPS（ポリフェニレンエーテル/耐衝撃性ポリスチレン）混合品が挙げられる。つまり、これらを加工対象とすれば、優れた難燃性を有する難燃加工物が得られる。換言すれば、上記熱可塑性ポリマーに難燃

加工を施す本発明は、優れた難燃加工物の製造方法でもある。

【0029】より具体的には、難燃加工剤付与工程においては、リン系化合物及び/又はその塩を、熱可塑性ポリマーに対して1～30質量%の濃度範囲で使用し、且つ、メラミン系化合物を、熱可塑性ポリマーに対して1～30質量%の濃度範囲で使用する事が望ましい。

【0030】リン系化合物及び/又はその塩の使用量の割合、並びに、メラミン系化合物の使用量の割合が、加工対象である熱可塑性ポリマーに対して1質量%以上であれば、両者の相乗効果が有意に発揮され、熱可塑性ポリマーに十分な難燃性が付与され易い。一方、これらの使用割合が共に30質量%以下であると、熱可塑性ポリマーの成形加工性を損なうおそれが少なく、また、その変質を抑えることができる。

【0031】また、本発明による難燃加工物は、式

(1) で表されるリン系化合物及び/又はその塩が、高分子材料、具体的には繊維に固着されて成ることを特徴とする。或いは、本発明による難燃加工物は、式(1) で表されるリン系化合物及び/又はその塩、若しくは、リン系化合物及び/又はその塩、並びに、メラミンの縮合生成物、メラミンとリン酸との反応生成物、及び、メラミンの縮合生成物とリン酸との反応生成物のうち少なくともいずれか一種のメラミン系化合物が、高分子材料、具体的には熱可塑性ポリマーに固着又は含有されて成ることを特徴とする。さらに、リン系化合物の塩が、アルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩、アルミニウム塩、亜鉛塩、アンモニウム塩又はアミン塩であると好ましい。

【0032】

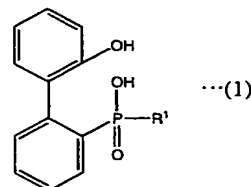
【発明の実施の形態】以下、本発明による難燃加工剤、難燃加工方法、及び難燃加工物の好適な実施形態について説明する。

【0033】[難燃加工剤]

(A成分) 本発明の難燃加工剤は、式(1) で表されるリン系化合物及び/又はその塩（以下、単に「A成分」という）を含有して成るものである。このように難燃成分として主としてA成分を含むものは、殊に、繊維の難燃加工処理に極めて適したものである。

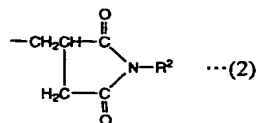
【0034】

[化9]



【0035】式(1)中、R¹はアルキル基、ヒドロキシアルキル基、置換若しくは未置換のアラルキル基を示し、特にR¹は総炭素数が1～12であることが好ましく、又は下記式(2)で表される基を示す。

【化10】

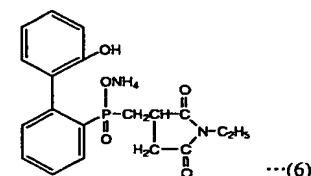
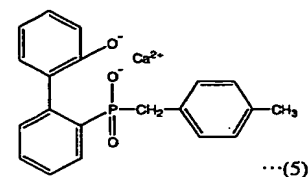
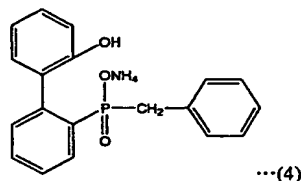
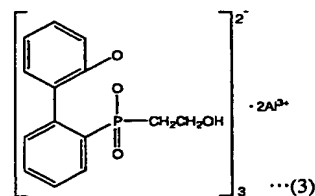


式(2)中、R²は炭素数1～10のアルキル基を示す。

【0036】A成分としてのリン系化合物の塩としては、式(1)で表されるリン系化合物とアルカリ金属、アルカリ土類金属、アルミニウム、亜鉛、アンモニア、アミンとの塩が好適であり、アミンとしては総炭素数2～9のアミン又はアルカノールアミンが好適である。より具体的には、A成分として下記式(3)～(6)で表される化合物等を例示できる。

【0037】

【化11】



【0038】これらのA成分を構成する化合物は、特公昭50-17979号公報、特開昭55-124792号公報、特公昭56-9178号公報等に記載されている製造方法によって得られたものに加水分解等の処理を行うことにより製造することができる。

【0039】また、本発明の難燃加工剤は、種々の形態で供給することができ、特に、A成分を粉体そのまま、又は水に溶解、乳化若しくは分散した水性液、又は有機溶剤に溶解した溶液で供給すると好ましく、環境への配慮等の観点からは、水溶液、又は、乳化若しくは分散した水性液で供給することがより好ましい。

【0040】この場合の乳化剤又は分散剤としては、従来から用いられている乳化剤や分散剤を使用でき、具体的には、例えば、高級アルコールアルキレンオキシド付加物、アルキルフェノールアルキレンオキシド付加物、スチレン化アルキルフェノールアルキレンオキシド付加物、スチレン化フェノールアルキレンオキシド

付加物、脂肪酸アルキレンオキサイド付加物、多価アルコール脂肪酸エステルアルキレンオキサイド付加物、高級アルキルアミンアルキレンオキサイド付加物、脂肪酸アミドアルキレンオキサイド付加物、油脂のアルキレンオキサイド付加物、ポリプロピレングリコールエチレンオキサイド付加物等のポリアルキレングリコール型、グリセロールの脂肪酸エステル、ペンタエリスリトールの脂肪酸エステル、ソルビトール及びソルビタンの脂肪酸エステル、ショ糖の脂肪酸エステル、多価アルコールのアルキルエーテル、アルカノールアミン類の脂肪酸アミド等の多価アルコール型等の非イオン界面活性剤を使用できる。

【0041】或いは、脂肪酸セッケンなどのカルボン酸塩、高級アルコール硫酸エステル塩、高級アルキルポリアルキレングリコールエーテル硫酸エステル塩、硫酸化油、硫酸化脂肪酸エステル、硫酸化脂肪酸、硫酸化オレフィンなどの硫酸エステル塩、アルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキルナフタレンスルホン酸塩、ナフタレンスルホン酸等のホルマリン縮合物、 α -オレフィンスルホン酸塩、パラフィンスルホン酸塩、イゲボンT型、スルホコハク酸ジエステル塩等のスルホン酸塩、高級アルコールリン酸エステル塩等のリン酸エステル塩等のアニオン界面活性剤を使用することもできる。

【0042】さらに、分散液の場合には、例えば、ポリビニルアルコール、メチルセルロース、カルボキメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ゼンタンガム、デンプン糊等の分散安定化剤を使用することができる。

【0043】このような乳化剤又は分散剤（分散安定化剤）の含有量としては、難燃加工剤の全量に対して、好ましくは0.05～5質量%、特に好ましくは0.1～3質量%であると好適である。この含有量が0.05質量%未満であると、A成分の凝集や沈降が十分に抑制されない傾向にある。一方、5質量%を超えると分散液の粘性が増大し、繊維等の加工対象への難燃加工剤の付与性が低下する傾向にある。また、乳化剤又は分散剤の平均分子量が上記含有量の好適範囲において、A成分の凝集や沈降を防止可能な平均分子量のものを適宜選択することが好ましい。

【0044】さらに、A成分を有機溶剤に溶解した溶液で供給する場合に用いられる有機溶剤としては、A成分を構成するリン系化合物又はその塩を溶解するものであれば特に制限されず、例えば、メタノール、エタノール、イソプロパノール等のアルコール類、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類、ジオキサン、エチレングリコール等のエーテル類、ジメチルホルムアミド等のアミド類、ジメチルスルホキシド等のスルホキシド類、又は、これらの二種以上の混合物が挙げられる。

【0045】また、難燃加工剤を乳化又は分散した水性

液とする場合には、従来、乳化又は分散型の難燃加工剤の製造に用いられているホモジナイザー、コロイドミル、ボールミル、サンドグラインダー等の乳化機や分散機を用いて調製できる。この際、難燃加工剤に含まれるリン系化合物粒子の平均粒子径を10 μ m以下とすることが好ましい。この平均粒子径が10 μ m以下であると、A成分を上記の乳化剤又は分散剤に乳化又は分散させ易くなる。

【0046】（B成分）本発明の難燃加工剤は、A成分に加えて、メラミンの縮合生成物、メラミンとリン酸との反応生成物、及び、メラミンの縮合生成物とリン酸との反応生成物のうち少なくともいずれか一種のメラミン系化合物（以下、単に「B成分」という）を含むと有用である。A成分及びB成分を難燃成分として含むものは、特にプラスチック、殊に熱可塑性ポリマーの難燃加工処理に極めて適したものである。

【0047】ここで、成分Bのうちメラミンの縮合生成物としては、好ましくは、メレム、メラム、メロン、及び、これらがより高度に縮合した化合物のうち少なくともいずれか一種が挙げられる。また、成分Bのうちメラミンの縮合生成物とリン酸との反応生成物としては、好ましくは、ジメラミンピロホスフェート、メラミンポリホスフェート、メレムポリホスフェート、メラムポリホスフェート、又は、この種の混合ポリ塩（例えば、国際特許出願公開第PCT/WO98/39306号パンフレットに記載の混合ポリ塩等）が挙げられる。

【0048】このようなメラミンの縮合生成物とリン酸との反応生成物は、文献等から公知のものであり、また、上述のようなリン酸と直接反応させる以外の方法を用いて製造することができる。例えば、メラミンポリホスフェートは、国際特許出願公開第PCT/WO98/45364号パンフレットに記載されるように、ポリリン酸とメラミンとを反応させることによって製造することもできるし、或いは、国際特許出願公開第PCT/WO98/08898号パンフレットに記載されるように、メラミンホスフェート又はメラミンピロホスフェートを縮合させることによって製造可能である。

【0049】〔難燃加工方法〕本発明の難燃加工方法を用いて難燃加工物を得る方法の具体例について説明する。上述した本発明の難燃加工剤は、本来的に適用対象が制限されるものではないが、特に、繊維、及び熱可塑性ポリマー等のプラスチックといった高分子材料に対して極めて有用なものである。以下、繊維、及び熱可塑性ポリマーの難燃加工処理の実施形態について、それぞれ詳述する。

【0050】〈繊維の難燃加工方法〉この方法は、加工対象として繊維を用いて難燃加工繊維（難燃加工物）を得る方法であり、上述したA成分を主成分として含む難燃加工剤を繊維に付与し（難燃加工剤付与工程）、その繊維に熱を印加する後加工を施す（熱処理工程）方法で

ある。対象となる繊維の種類は特に限定されず、ポリエステル、ナイロン、アクリル、ポリウレタン等の合成繊維、アセテート等の半合成繊維、レーヨン等の再生繊維、綿、麻、絹、羊毛等の天然繊維、及びこれらの複合繊維の何れでもよく、これらのなかでも、特にポリエステル繊維に対して本発明は有用である。また、繊維の形態も特に制限されず、糸、織物、編物、不織布、紐、ロープ等の各種繊維製品を挙げることができる。

【0051】かかる難燃加工方法としては、例えば、繊維が合成繊維或いは半合成繊維の場合には、繊維の紡糸時に難燃加工剤の難燃成分である式(1)で表されるリン系化合物及び／又はその塩を、繊維の熔融ポリマーに混合した後、紡糸する方法が挙げられる。

【0052】このように繊維の紡糸時に難燃性を付与する場合には、例えば、繊維がポリエステル繊維であれば、ポリエステル繊維中のP(リン原子)含有量が少なくとも0.2質量%、好ましくは0.3~3.0質量%、特に好ましくは0.5~1.5質量%となるように難燃加工剤を添加すると好ましい。Pの含有量が0.2質量%未満では難燃性が乏しくなる傾向にある。一方、Pの含有量が3.0質量%を超えると、難燃効果が飽和すると共に、ポリエステル繊維本来の諸特性が低下するおそれがある。なお、この際の紡糸温度、紡糸速度等は特に制限されず、従来の紡糸条件を適用することが可能である。また、繊維の種類も特に限定されず、例えば、ポリエステル繊維では、レギュラーポリエステル繊維、カチオン可染性ポリエステル繊維、等のいずれにも適用できる。

【0053】また、繊維の形態になっているものに、後加工においても難燃加工を施すことができ、以下の三種のいずれかの方法を用いることが好ましい。以下、ポリエステル繊維織物の難燃加工方法を例にとって具体的に説明する。なお、いずれの方法も、上述の紡糸時の加工と同様、繊維の種類等には特に制限されない。例えば、ポリエステル繊維では、レギュラーポリエステル繊維、カチオン可染性ポリエステル繊維、等のいずれにも適用可能である。

【0054】(第1の方法) この第1の方法は、難燃加工剤付与工程でポリエステル繊維織物に難燃加工剤を付与した後、そのポリエステル繊維織物を所定温度で熱処理する方法であり、スプレー処理・ドライキュア方式、パッドドライ・スチーム方式、パッド・スチーム方式、パッドドライ・キュア方式等の乾熱又は湿熱法が適用される方法である。より具体的には、まず、難燃加工剤を含む処理液又はその希釈液でポリエステル繊維織物をスプレー処理又はパッド処理し、乾燥させた後、好ましくは100~220℃、より好ましくは160~190℃の範囲内の温度での熱処理を、例えば、数十秒から数分程度行う。

【0055】このときの温度が100℃未満であると、

ポリエステル繊維の分子中の非結晶領域が、リン系化合物の分子又は粒子を受け入れ得る程に弛緩又は膨張し難い傾向にある。一方、熱処理の温度がより高ければ、難燃加工剤のポリエステル繊維織物への固着をより強固にすることができるが、この第1の方法では、熱処理温度が220℃を超えると、加熱時間によって差異があるものの、ポリエステル繊維織物の繊維強度の低下又は熱変性を招くおそれがある。したがって、上記のような温度範囲で熱処理工程を実施することにより、難燃加工剤中のリン系化合物及び／又はその塩が、ポリエステル繊維分子中の非結晶領域に、安定に且つより多く固着されると考えられる。その結果、ポリエステル繊維織物に対して、十分な難燃性及び洗濯耐久性を与えることが可能となる。

【0056】(第2の方法) この第2の方法は、難燃加工剤付与工程において、難燃加工剤を含む処理液又はその希釈液(いずれも第1の処理液)にポリエステル系繊維を浸漬することによってポリエステル繊維織物に難燃加工剤を付与しつつ、この処理液を加熱してポリエステル繊維織物を所定の温度で熱処理する方法である。すなわち、難燃加工剤付与工程と熱処理工程を同時に行う方法である。

【0057】具体的には、液流染色機、ビーム染色機、チーズ染色機等のパッケージ染色機を用い、第1の処理液にポリエステル繊維織物を浸漬した状態で、好ましくは90~150℃、より好ましくは110~140℃の温度で、例えば、数分~数十分間、浸漬熱処理することにより難燃加工剤をポリエステル繊維織物に固着させる。

【0058】このときの温度が90℃未満であると、ポリエステル繊維の分子における非結晶領域が、リン系化合物の分子又は粒子を受け入れ得る程に弛緩又は膨張し難い傾向にある。一方、この温度が150℃を超えると、加熱時間によって差異があるものの、ポリエステル繊維織物の繊維強度の低下又は熱変性を招くおそれがある。よって、上記のような温度範囲で熱処理工程を実施することにより、この第2の方法においても、難燃加工剤としてのリン系化合物及び／又はその塩が、ポリエステル繊維分子中の非結晶領域に、安定に且つより多く固着されると考えられる。したがって、ポリエステル繊維織物に対して、十分な難燃性及び洗濯耐久性を付与することが可能となる。なお、ポリエステル繊維織物を浸漬する前に第1の処理液を上記温度に加熱しておいても、同様の難燃加工剤の固着効果を得ることができる。

【0059】(第3の方法) この第3の方法は、難燃加工剤付与工程において、難燃加工剤とキャリアーとを含む処理液又はその希釈液(いずれも第2の処理液)にポリエステル繊維織物を浸漬することによってポリエステル繊維織物に難燃加工剤を付与しつつ、第2の処理液を加熱してポリエステル繊維織物を所定の温度で熱処理す

る方法である。このように、第3の方法は、上記第2の方法と同様に、難燃加工剤付与工程と熱処理工程を同時に実施する方法である。ここで、キャリアーとしては、従来のキャリアー染色で使用されているキャリアー、例えば、クロルベンゼン系、芳香族エステル系、メチルナフタレン系、ジフェニル系、安息香酸系、オルソフェニルフェノール系等の化合物を単独で又は二種以上組み合わせて用いることができる。

【0060】この第3の方法においては、第2の処理液中に乳化又は分散されたキャリアーがポリエステル繊維を膨潤させることにより、難燃加工剤がポリエステル繊維の分子配列中に固着することが促進される。その結果、より穏やかな加熱条件、例えば、好ましくは80～130℃の低温条件で熱処理を行っても、十分な量の難燃加工剤をポリエステル繊維の内部に安定に固着させることができる。また、加熱温度を低温にできるので、熱処理工程において、ポリエステル繊維の強度低下や熱変性を十分に防止することができる。なお、ポリエステル繊維を浸漬する前に第2の処理液を上記温度に加熱しておいてもよい。

【0061】ここで、キャリアーの含有量としては、加工されるポリエステル繊維の重量に対して、好ましくは0.1～10%o.w.f.（「on the weight of fiber」の略；以下同様）、特に好ましくは1.0～5.0%o.w.f.とされる。このキャリアー含有量が、上記下限値未満であると、ポリエステル繊維への難燃加工剤の固着が十分に促進されない傾向にある一方、上記上限値を超えると、キャリアーが処理液中に乳化又は分散され難くなる傾向にある。

【0062】また、キャリアーを処理液中に良好に乳化又は分散させるために、界面活性剤として、ヒマシ油硫酸化油、アルキルベンゼンスルホン酸塩、ジアルキルスルホコハク酸塩、ポリオキシエチレン（POE）ヒマシ油エーテル、POEアルキルフェニルエーテル等を処理液に適宜添加してもよい。

【0063】さらに、本発明において繊維に固着させるリン系化合物の量は、繊維の種類、形態によって異なるものの、例えば、ポリエステル繊維の場合、リン系化合物を含むポリエステル繊維の全量に対して、好ましくは0.05～30質量%、特に好ましくは1～15質量%である。このリン系化合物のポリエステル繊維への固着量（付与量）が0.05質量%未満であると、ポリエステル繊維に十分な難燃性を付与することができないことがある。一方、その固着量が30質量%を超えると、リン系化合物量の増加に比して難燃性の効果は顕著に増大せず、逆に、ポリエステル繊維の風合が損なわれる共に、硬い質感を呈する傾向にある。

【0064】なお、上記第2及び第3の方法において、浸漬熱処理（難燃加工剤付与工程及び熱処理工程）によって難燃加工剤をポリエステル繊維に固着させるに

あたっては、ポリエステル繊維を染色する前、染色と同時に、染色した後のいずれの時期に行ってもよく、作業工程（工数）を低減して作業効率を高める観点からは、染色と同時に行うことが好ましい。

【0065】また、上記の第1～第3の方法において、熱処理工程を実施した後に、通常の方法によってポリエステル繊維のソーピング処理を行い、ポリエステル繊維に強固に固着せず、表面に緩やかに（レースに）付着しているリン系化合物を除去することが好ましい。このソーピング処理に用いられる洗浄剤としては、通常の陰イオン系、非イオン系、両性系の界面活性剤及びこれらが配合された洗剤を用いることができる。

【0066】さらに、洗濯耐久性を必要としないポリエステル繊維を得るには、難燃加工剤中のリン系化合物をポリエステル繊維の表面に付着させるだけでもよく、この場合には、熱処理工程を省略できる。また、この状態でもポリエステル繊維に難燃性を付与することができる。

【0067】またさらに、得られる難燃加工繊維に対して、難燃性の他に耐光堅牢度等が要求される場合には、ベンゾトリアゾール系、ベンゾフェノン系等の紫外線吸収剤や従来から用いられている他の繊維用加工剤を、難燃性を損なわない程度に難燃加工剤と併用することもできる。このような繊維用加工剤としては、帯電防止剤、撥水撥油剤、防汚剤、硬仕上剤、風合調整剤、柔軟剤、抗菌剤、吸水剤、スリップ防止剤等が挙げられる。

【0068】〈熱可塑性ポリマーの難燃加工方法〉この方法は、加工対象として熱可塑性ポリマーを用いて難燃加工プラスチック（難燃加工物）を得る方法であり、上述したA成分を、又は、A成分とB成分とを主成分として含む本発明の難燃加工剤を付与する（難燃加工剤付与工程）方法である。対象となる熱可塑性ポリマーの種類は特に限定されず、例えば、国際特許出願公開第PCT/WO 97/01664号パンフレットに記載されているものを挙げるることができる。具体的には、以下のものが包含される。

【0069】〈1〉モノオレフィン又はジオレフィンのポリマー（例えば、ポリプロピレン、ポリイソブチレン、ポリブチレン、ポリ-1-ブテン、ポリイソプレン、ポリブタジエン等）、シクロオレフィンのポリマー（例えば、シクロペンテン、ノルボルネンのポリマー）、場合によっては架橋されていてもよいポリエチレン（例えば、高密度ポリエチレン（HDPE）、高密度高分子量ポリエチレン（HDPE-HMW）、高密度超高分子量ポリエチレン（HDPE-UHMW）、中密度ポリエチレン（MDPE）、低密度ポリエチレン（LDPE）、線状低密度ポリエチレン（LLDPE）、低密度分枝状ポリエチレン（VLDPE）等）

【0070】〈2〉上記〈1〉に示すポリマーの混合物、例えばポリプロピレンとポリイソブチレンとの混合物、ポリプロピレンとポリエチレンとの混合物（例え

ば、PP/HDPE、PP/LDPE等)、様々な等級のポリエチレンの混合物(例えば、LDPE/HDPE等)

【0071】(3) モノ又はジオレフィン相互のコポリマー、モノ又はジオレフィンと他のビニルモノマーとのコポリマー(例えば、エチレン-プロピレンコポリマー、線状低密度ポリエチレン(LLDPE)等)、これらと低密度ポリエチレン(LDPE)との混合物、プロピレン-1-ブテンコポリマー、プロピレン-イソブチレンコポリマー、エチレン-1-ブテンコポリマー等、或いは、エチレン-アルキルアクリレートコポリマー、エチレン-酢酸ビニルコポリマー、これらと一酸化炭素とのコポリマー、エチレン-アクリル酸コポリマー、これらの塩(アイオノマー)、エチレンとプロピレン及びジエン(例えば、ヘキサジエン、ジシクロペンタジエン、エチリデンノルボルネン等)とのターポリマー、この種のコポリマーの複数のものの混合物、この種のコポリマーと上記(1)に示すポリマーとの混合物(例えば、ポリプロピレン/エチレン-プロピレンコポリマー、LDPE/エチレン-酢酸ビニルコポリマー、LDPE/エチレン-アクリル酸コポリマー、LLDPE/エチレン-酢酸ビニルコポリマー、LLDPE/エチレン-アクリル酸コポリマー)、交互配列又はランダム配列構造のポリアルキレン-一酸化炭素コポリマー、これらと他のポリマー(例えば、ポリアミドとの混合物等)

【0072】(4) ポリスチレン、ポリ(p-メチルスチレン)、ポリ(α -メチルスチレン)

【0073】(5) スチレン又は α -メチルスチレンとジエン又はアクリル類とのコポリマー(例えば、スチレン-ブタジエン、スチレン-アクリロニトリル、スチレン-アルキルメタクリレート、スチレン-ブタジエン-アルキルアクリレート、スチレン-ブタジエン-アルキルメタクリレート、スチレン-無水マレイン酸、スチレン-アクリロニトリル-メタクリレート等)、スチレンコポリマーと他のポリマー(例えば、ポリアクリレート、ジエンポリマー、エチレン-プロピレン-ジエンターポリマー等)とから作製される耐衝撃性混合物、スチレンのブロックコポリマー(例えば、スチレン-ブタジエン-スチレン、スチレン-イソプレン-スチレン、スチレン-エチレン/ブチレン-スチレン、スチレン-エチレン/プロピレン-スチレン等)

【0074】(6) スチレン又は α -メチルスチレンのグラフトコポリマー(例えば、スチレンがグラフトしたポリブタジエン、スチレンがグラフトしたポリブタジエン-スチレンコポリマー、ポリブタジエン-アクリロニトリルコポリマー、スチレン及びアクリロニトリル又はメタクリロニトリルがグラフトしたポリブタジエン)、スチレン、アクリロニトリル及びメチルメタクリレートがグラフトしたポリブタジエン、スチレン及び無水マレ

イン酸がグラフトしたポリブタジエン、スチレン、アクリロニトリル及び無水マレイン酸又はマレイン酸イミドがグラフトしたポリブタジエン、スチレン及びマレイミドがグラフトしたポリブタジエン、スチレン及びアルキルアクリレート又はアルキルメタクリレートがグラフトしたポリブタジエン、スチレン及びアクリロニトリルがグラフトしたエチレン-プロピレン-ジエンターポリマー、スチレン及びアクリロニトリルがグラフトしたポリアルキルアクリレート又はポリアルキルメタクリレート、スチレン及びアクリロニトリルがグラフトしたアクリレート-ブタジエンコポリマー、或いは、これらと、例えばABSポリマー、MBSポリマー、ASAポリマー又はAESポリマーとして上記(5)に示すポリマーとの混合物

【0075】(7) α 、 β -不飽和酸又はその誘導体から誘導されるポリマー(例えば、ポリアクリレート及びポリメタクリレート、ブチル-アクリレート-耐衝撃性改質(impact-modified)ポリメチルメタクリレート、ポリアクリルアミド、ポリアクリロニトリル等)

【0076】(8) 上記(8)に示すモノマー相互のコポリマー又はこれらのモノマーと他の不飽和モノマーとのコポリマー(例えば、アクリロニトリル-ブタジエンコポリマー、アクリロニトリル-アルキルアクリレートコポリマー、アクリロニトリル-アルコキシアルキルアクリレートコポリマー、アクリロニトリル-ハロゲン化ビニルコポリマー、アクリロニトリル-アルキルメタクリレート-ブタジエンターポリマー等)

【0077】(9) 不飽和アルコール及びアミン又はそれらのアセチル誘導体若しくはアセタールから誘導されるポリマー(例えば、ポリビニルアルコール、ポリ酢酸ビニル、ポリステアリン酸ビニル、ポリ安息香酸ビニル、ポリマレイン酸ビニル、ポリビニルブチラール、ポリアリルフタレート、ポリアリルメラミン、或いは、上記(1)に示すオレフィンとこれらとのコポリマー

【0078】(10) ポリアセタール類(例えば、ポリオキシメチレン及びコモノマー(例えば、エチレンオキシド等)を含むポリオキシメチレン等)、熱可塑性ポリウレタン、アクリレート、MBSで改質したポリアセタール等

【0079】(11) ポリフェニレンオキシド、ポリフェニレンスルフィド、及びこれらのオキシド又はスルフィドと、スチレンポリマー又はポリアミドとの混合物

【0080】(12) ジアミン及びジカルボン酸及び/又はアミノカルボン酸若しくは対応するラクタムから誘導されるポリアミド又はコポリアミド(例えば、ナイロン-4、ナイロン-6、ナイロン-6, 6、ナイロン-6, 10、ナイロン-6, 9、ナイロン-6, 12、ナイロン-4, 6、ナイロン-12, 12、ナイロン-11、ナイロン-12、m-キシレン、ジアミン

及びアジピン酸に基づく芳香族ポリアミド、ヘキサメチレンジアミン及びイソ-及び/またはテレフタル酸並びに必要に応じて改質剤としてのエラストマーから製造されるポリアミド（例えば、ポリ-2, 4, 4-トリメチルヘキサメチレンテレフタルアミド、ポリ-m-フェニレンイソフタルアミド等）、上記のポリアミドと、ポリオレフィン、オレフィンコポリマー、アイオノマー又は化学的に結合した若しくはグラフトしたエラストマーとのブロックコポリマー、上記のポリアミドとポリエーテル（例えば、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコール等）とのブロックコポリマー、EPDM若しくはABSで改質したポリアミド又はコポリアミド、加工処理中に縮合したポリアミド（“IMポリアミドシステム”）

【0081】〈13〉ポリ尿素、ポリイミド、ポリアミドイミド、ポリエーテルイミド、ポリエステルイミド、ポリヒダントイン、ポリベンズイミダゾール等

【0082】〈14〉ジカルボン酸及びジアルコール及び/又はヒドロキシカルボン酸若しくは対応するラク톤から誘導されるポリエステル（例えば、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリ-1, 4-ジメチロールシクロヘキサントテレフタレート、ポリヒドロキシベンゾエート、ヒドロキシ末端基を有するポリエーテルから誘導されるブロックポリエーテルエステル等）、ポリカーボネート又はMBSで改質されたポリエステル等

【0083】〈15〉ポリカーボネート、ポリエステルカーボネート等

〈16〉ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリエーテルケトン等

〈17〉上記のポリマーの混合物（ポリマーブレンド；例えば、PP/EPDM、ポリアミド/EPDM又はABS、PVC/EVA、PVC/ABS、PVC/MBS、PC/ABS、PBTP/ABS、PC/ASA、PC/PBT、PVC/CPE、PVC/アクリレート、POM/熱可塑性PU、PC/熱可塑性PU、POM/アクリレート、POM/MBS、PPO/HIPS、PPO/ナイロン-6, 6、コポリマー類等

【0084】このような熱可塑性ポリマーのなかでも、A成分、又は、A成分とB成分とを含む本発明の難燃加工剤を用いることが好適なものとしては、例えば、好ましくはHIPS（耐衝撃性ポリスチレン）、ポリフェニレンエーテル、ポリアミド、ポリエステル、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリカーボネート、及び、ABS（アクリロニトリル-ブタジエンスチレン）若しくはPC/ABS（ポリカーボネート/アクリロニトリル-ブタジエンスチレン）若しくはPPE/HIPS（ポリフェニレンエーテル/耐衝撃性ポリスチレン）のタイプのブレンド、又はポリマーブレンドが挙げられる。なお、「耐衝撃性ポリスチレン」とは、通常に比してより

高められた耐衝撃強さを有するポリスチレンである。

【0085】このような熱可塑性ポリマーに対し、A成分、又は、A成分とB成分とを含む本発明の難燃加工剤を付与する方法としては、例えば、まず、難燃加工剤の全成分を粉末又はペレット状態としてミキサー内で混合しておき、次いで、これらを配合機（例えば、二軸スクリュウ押出機等）内で溶融させたポリマーに添加し、混合して均一化させることによって熱可塑性ポリマー中に導入する方法が挙げられる。こうして得られた溶融物は、通常、押出物として引き抜き、冷却してペレット化する。また、A成分を、又は、A成分とB成分とを混合添加する代わりに、例えば、計量添加システムを用いて、それぞれを独立して配合機内に導入してもよい。

【0086】さらに、A成分、又は、A成分とB成分とを、予め作製した熱可塑性ポリマーのペレット又は粉末と混合し、この混合物を射出成形機で直接加工してプラスチック成型品を得ることもできる。例えば、熱可塑性ポリマーとしてポリエステルを用いる場合には、A成分、又は、A成分とB成分とを、ポリエステルの重縮合プロセスにおいてポリエステル組成物に添加してもよい。

【0087】なお、A成分、又は、A成分とB成分は、加工対象の熱可塑性ポリマーの性質及び目的とするポリマー特性に依存して様々な形態で使うことができる。例えば、熱可塑性ポリマー中で良好な分散状態を達成する観点からは、A成分を、又は、A成分とB成分とを粉砕して微細粒子状にすることが好ましい。

【0088】また、難燃加工剤の他成分又は難燃加工剤とは別の成分として、フィラー、ガラス繊維等の強化剤、ガラスビーズ、チョーク等の鉱物を、熱可塑性ポリマーの成形材料に添加しても構わない。さらに、他の添加剤、例えば、酸化防止剤、光安定剤、潤滑剤、着色剤、成核剤、帯電防止剤等を加えてよい。このような添加剤としては、例えば、ヨーロッパ特許出願公開第584,567号公報に記載されているものを使用できる。

【0089】また、本発明者らの知見によれば、B成分として比較的高分子量のメラミン誘導体及び/又はそのリン酸反応生成物を、A成分と共に用いた場合、B成分としてメラミンシアヌレートやメラミンホスフェート等のより低分子量のメラミン誘導体とA成分とを共に用いる場合に比して、熱可塑性ポリマーの難燃性が高められることが判明した。さらに、A成分とB成分とを包含する本発明の難燃加工剤は、前述した国際特許出願第PCT/EP97/01664号パンフレット、ドイツ特許出願公開第19734437号公報、及びドイツ特許出願公開第19737727号公報に記載されたホスフィン酸塩単独又はそれを含む混合物に比して、より強い相乗作用を呈することが確認された。

【0090】ここで、難燃加工剤付与工程において使用する難燃加工剤の使用量は、熱可塑性ポリマーの性状、

A成分及びB成分の種類等によって異なるものの、A成分(式(1)で表されるリン系化合物及び/又はその塩)が、熱可塑性ポリマーに対して好ましくは1~30質量%、より好ましくは3~20質量%、特に好ましくは3~15質量%とされる。また、A成分と独立して、B成分(メラミン系化合物)も、熱可塑性ポリマーに対して好ましくは1~30質量%、より好ましくは3~20質量%、特に好ましくは3~15質量%とされる。

【0091】このA成分及びB成分の使用量の割合が1質量%以上であれば、両成分の相乗効果が有意に発揮され、熱可塑性ポリマーに十分な難燃性が付与され易い。一方、これらの使用割合が共に30質量%以下であると、熱可塑性ポリマーの成形加工性を損なうおそれがなく、また、その変質を抑えることができる。

【0092】[難燃加工物] 本発明による難燃加工物は、先に言及したように、本発明の難燃加工剤が付与された高分子材料であり、具体的には、本発明の難燃加工方法によって難燃処理された繊維(難燃加工繊維)、及び、本発明の難燃加工方法によって難燃処理された熱可塑性ポリマー等のプラスチック(難燃性プラスチック成形材料)が挙げられる。

【0093】難燃加工繊維の形態としては、糸、織物、編物、不織布等のいずれの形態であってもよい。一方、難燃性プラスチック成形材料は、成形品(moldings)、フィルム、フィラメント、又は繊維状とされ、例えば、射出成形、押出成形、プレス成形法等の通常のプラスチック加工によって所望の製品へと加工することができる。

【0094】

【実施例】以下、実施例によりさらに本発明を詳しく説明するが、本発明はこれらの実施例により何ら限定されるものではない。

【0095】(実施例1) A成分として前述の式(3)で表されるリン系化合物40gに、分散剤としてトリスチレン化フェノールのエチレンオキシド10モル付加物5gを加え、これに水53gを攪拌しながら加えた。その後、分散安定化剤としてカルボキシメチルセルロースの10質量%水溶液2gを更に加えて白色分散液状の難燃加工剤を得た。

【0096】(実施例2) 式(3)で表されるリン系化合物に代えて、A成分として前述の式(4)で表されるリン系化合物を用いたこと以外は、実施例1と同様にして、白色分散液状の難燃加工剤を得た。

【0097】(実施例3) 式(3)で表されるリン系化合物に代えて、A成分として式(5)で表されるリン系化合物を用いたこと以外は、実施例1と同様にして、白色分散液状の難燃加工剤を得た。

【0098】(実施例4) 式(3)で表されるリン系化合物に代えて、A成分として式(6)で表されるリン系化合物を用いたこと以外は、実施例1と同様にして、白色分散液状の難燃加工剤を得た。

【0099】(実施例5) A成分として式(4)で表されるリン系化合物40gに、分散剤としてトリスチレン化フェノールにエチレンオキシド10モルを付加後スルホン化した化合物5gを加え、これに水53gを攪拌しながら加えた。その後、分散安定化剤としてザンタンガムの10質量%水溶液2gを更に加えて白色分散液状の難燃加工剤を得た。

【0100】(実施例6) A成分として式(4)で表されるリン系化合物を10gに、メタノール90g加えて溶解し、難燃加工剤を得た。

【0101】(比較例1) ヘキサプロモシクロデカン40gに、分散剤としてトリスチレン化フェノールのエチレンオキシド20モル付加物5gを加え、これに水53gを攪拌しながら加えた。その後、分散安定化剤としてカルボキシメチルセルロースの10質量%水溶液2gを加えて、白色分散液状の難燃加工剤を得た。

【0102】(ポリエステル繊維織物の難燃加工) ポリエチレンテレフタレートで構成された75デニール/36フィラメントの経糸と、105デニール/53フィラメントの緯糸を使用して、経糸の打ち込み本数が800本/m、緯糸の打ち込み本数が3200本/m、目付が103g/m²であるポリエステル繊維織物に対し、実施例1~6及び比較例1の難燃加工剤を用いて、以下に示す処理法A、B及びCに従って難燃加工を施した。

【0103】(処理法A) ポリエステル繊維織物を、難燃加工剤としてリン系化合物(実施例1~6)又はヘキサプロモシクロデカン(比較例1)を8質量%含むように希釈した処理液でパディング処理(絞り率70%)した後、110℃で5分間乾燥し、その後190℃で60秒間ヒートセット処理を行った。

【0104】(処理法B) ポリエステル繊維織物を、分散染料(C.I. Disperse Blue56) 1%o.w.f.、分散均染剤RM-EX(日華化学(株)製) 0.5g/L、難燃加工剤としてリン系化合物(実施例1~6)又はヘキサプロモシクロデカン(比較例1)を6%o.w.f.となるように希釈した処理液に、浴比1:15で浸漬し、ミニカラー染色機(テクサム技研社製)を使用して、130℃で30分間熱処理をした。その後、ソーピング剤エスクードFR(日華化学(株)製) 1g/L、ハイドロサルファイト2g/L、苛性ソーダ1g/Lを加えた水溶液中で、80℃で20分間還元洗浄し、湯洗、水洗の後、120℃で2分間乾燥させた。

【0105】(処理法C) ポリエステル繊維織物を、分散染料(C.I. Disperse Blue56) 1%o.w.f.、キャリアーとしての安息香酸3%o.w.f.、及び難燃加工剤としてリン系化合物(実施例1~6)又はヘキサプロモシクロデカン(比較例1)を6%o.w.f.となるように希釈した処理液に、浴比1:15で浸漬し、ミニカラー染色機(テクサム技研社製)を使用して、110℃で30分間熱処理をした。その後、処理法Bと同様の還元洗浄を行

い、湯洗、水洗の後、110℃で5分間乾燥させた。

【0106】〈難燃性試験1〉上記の各処理法A～Cによって難燃加工を施したポリエステル繊維織物（難燃加工繊維）について、JIS L 1091（1999）に規定されるA-1法及びD法に従って防炎性能試験を行った。なお、防炎性能試験は、難燃加工処理されたポリエステル繊維織物、JIS L 1091（1999）

9）に規定される洗濯を5回行ったもの、JIS L 1018（1999）に規定されるドライクリーニングを5回行ったものについて評価した。なお、評価はJISに規定される残炎時間、接炎回数をそれぞれ3回測定して行った。結果をまとめて表1に示す。

【0107】

【表1】

難燃加工剤	処理法	防炎性能試験					
		残炎時間（秒）			接炎回数（回）		
		洗濯なし	洗濯5回後	ドライクリーニング5回後	洗濯なし	洗濯5回後	ドライクリーニング5回後
実施例1	A	0.0.0	0.0.0	0.0.0	5.4.4	5.4.4	5.4.4
実施例2	A	0.0.0	0.0.0	0.0.0	5.5.4	5.5.4	5.5.4
実施例3	A	0.0.0	0.0.0	0.0.0	5.5.4	5.5.4	5.5.4
実施例4	A	0.0.0	0.0.0	0.0.0	5.5.5	5.5.4	5.5.4
実施例5	A	0.0.0	0.0.0	0.0.0	5.5.4	5.4.4	5.5.4
実施例6	A	0.0.0	0.0.0	0.0.0	5.5.4	5.5.4	5.5.4
比較例1	A	0.0.0	0.0.0	0.0.0	4.4.4	4.4.4	4.4.4
実施例1	B	0.0.0	0.0.0	0.0.0	5.5.4	5.5.4	5.5.4
実施例2	B	0.0.0	0.0.0	0.0.0	5.5.5	5.5.4	5.5.4
実施例3	B	0.0.0	0.0.0	0.0.0	5.5.4	5.5.4	5.5.4
実施例4	B	0.0.0	0.0.0	0.0.0	5.5.5	5.5.4	5.5.4
実施例5	B	0.0.0	0.0.0	0.0.0	5.5.4	5.5.4	5.5.5
実施例6	B	0.0.0	0.0.0	0.0.0	5.5.4	5.5.4	5.5.4
比較例1	B	0.0.0	0.0.0	0.0.0	5.4.4	5.4.4	5.4.4
実施例1	C	0.0.0	0.0.0	0.0.0	5.5.4	5.5.4	5.5.4
実施例2	C	0.0.0	0.0.0	0.0.0	5.5.5	5.5.4	5.5.4
実施例3	C	0.0.0	0.0.0	0.0.0	5.5.4	5.5.4	5.5.4
実施例4	C	0.0.0	0.0.0	0.0.0	5.5.5	5.5.4	5.5.4
実施例5	C	0.0.0	0.0.0	0.0.0	5.5.5	5.5.4	5.5.4
実施例6	C	0.0.0	0.0.0	0.0.0	5.5.4	5.5.4	5.5.4
比較例1	C	0.0.0	0.0.0	0.0.0	5.4.4	5.4.4	5.4.4
未加工布	—	50	52	50	1.1.1	1.1.1	1.1.1

【0108】表1より、本発明の難燃加工剤を施したポリエステル繊維織物は、いずれの加工処理方法においても、従来のヘキサプロモシクロデカンを難燃加工剤として用いたものに比して同等ないし同等以上の高い難燃性を有しており、しかも、その効果は洗濯及びドライクリーニングを実施した後も維持されることが確認された。これより、本発明の難燃加工剤を用いた難燃加工によれば、洗濯耐久性、ドライクリーニング耐久性に優れた難燃性を繊維に付与することができる。また、本発明の難燃加工剤にはハロゲン化合物を難燃成分として用いていないため、難燃加工された繊維製品が例えば燃焼しようとも、燃焼時にハロゲンなどの有害なガスの発生や残渣がなく、環境保全の観点からも非常に好ましい。

【0109】〈実施例7〉

（1）以下に示す熱可塑性ポリマーを難燃加工処理の対象として用いた。

・ポリブチレンテレフタレート（以下、「PBT」と記す。）

・ナイロン-6（以下、「N-6」と記す。）

・ナイロン-6, 6（以下、「N-6, 6」と記す。）
（2）以下のA成分及びB成分を難燃加工剤として用いた。

・A成分：前出の式（4）で表されるリン系化合物
・B成分：メラミンシアヌレート（以下、「MC」と記す。）、メラミンホスフェート（以下、「MP」と記す。）、メラミンポリホスフェート（以下、「MPP」と記す。）

40 【0110】（3）難燃性プラスチック成形材料の製造・加工

上記（1）の各熱可塑性ポリマーのペレットと、上記（2）のA成分及びB成分を含む難燃加工剤とを、所定の含有割合で混合し、240～280℃（PBT及びN-6の場合）又は260～300℃（N-6, 6の場合）の温度で二軸スクリュウ押出機（Leistritz LSM 30/34タイプ）中で均一化した。この均一化されたポリマー押出物を引き抜き、水浴中で冷却した後、ペレット化した。

50 【0111】このペレットを十分に乾燥して得られたプ

ラスチック成形材料を、260～280℃（PBT及びN-6の場合）又は270～300℃（N-6、6の場合）の溶融温度で射出成形機（model Toshiba IS 100 E N）を用いて成形加工し、難燃性プラスチック成形材料の試験片を作製した。

【0112】〈実施例8〉熱可塑性ポリマーとしてガラス繊維で強化したPBT、N-6、N-6、6を用い、難燃加工剤として、A成分及びB成分のうちMPPを含むものを所定の含有割合で用いたこと以外は、実施例7と同様にして難燃性プラスチック成形材料の試験片を作製した。

【0113】〈比較例2〉熱可塑性ポリマーとしてガラス繊維で強化したPBT、N-6、N-6、6を用い、難燃加工剤として、ジフェニルホスフィン酸アルミニウ

ム塩と、各B成分（MC、MP、MPP）とを、それぞれ所定の含有割合で用いたこと以外は、実施例7と同様にして難燃性プラスチック成形材料の試験片を作製した。

【0114】〈難燃性試験2及び加工性評価試験〉実施例7、8及び比較例2で得た試験片をUL94試験（Underwriters Laboratories）に供し、それらの難燃性の評価及び当該試験規格による「格付け」を実施した。結果を表2に示す。なお、各表中の「n. c.」は格付不能であったことを示す。また、格付け欄の「1.6mm」は、試験片長を示す。

【0115】

【表2】

	難燃性 ポリマー		ポリマーに対する使用割合 (質量%)				UL94 による 格付け (1.5mm)
	種類	ガラス 繊維 強化	A成分	B成分			
				MC	MP	MPP	
実施例7	PBT	なし	10	10	-	-	V-0
			10	-	10	-	V-0
			10	-	-	10	V-0
			10	5	-	-	V-0
	N-6		10	-	5	-	V-0
			10	-	-	5	V-0
			10	5	-	-	V-1
			10	-	5	-	V-1
	N-6、6		10	-	-	6	V-1
			PBT	あり	10	-	-
10		-			-	5	V-0
8		-			-	4	V-1
10	-	-			5	V-1	
比較例2	PBT	あり	20	-	-	20	V-1
	N-6		20	-	-	20	V-2
	N-6、6		20	-	-	20	V-2

【0116】

【発明の効果】以上説明した通り、本発明の難燃加工剤、及びそれを用いた難燃加工方法、並びに、これらにより難燃加工が施された難燃加工物によれば、繊維、熱

可塑性ポリマー等の高分子材料に対して少ない使用量でも十分な難燃性を付与することができ、しかもハロゲン系化合物を含まず且つ十分な洗濯耐久性を維持することが可能となる。

フロントページの続き

(51) Int. Cl.⁷

D 0 6 M 13/288
13/358

識別記号

F I

D 0 6 M 13/288
13/358

テームト* (参考)

(72)発明者 牧野 徹
福井県福井市文京4丁目23番1号 日華化
学株式会社内
(72)発明者 翠 浩二
福井県福井市文京4丁目23番1号 日華化
学株式会社内

Fターム(参考)

4H028 AA22 AA24 AA30 AA40 AB01
BA06
4J002 AC001 BB051 BB061 BB071
BB081 BB121 BB141 BB151
BB171 BB231 BC041 BC061
BC071 BN031 BN121 BN141
BN151 BN161 BP011 CG001
CH071 CL011 CL031 CL051
EU187 EW136 FD136 FD137
4L033 AA05 AA06 AA07 AA08 AB01
AC05 BA39 BA58 BA84 DA04

